

Process for obtaining a filler-polymer composition and product obtained

Publication number: FR2588006 (A1)

Publication date: 1987-04-03

Inventor(s): MACHURAT JEAN

Applicant(s): RHONE-POULENC CHIM. BASE (FR)

Classification:

- International: C08F6/22; C08J3/21; C08F6/08; C08J3/20; (IPC1-7); C08K3/00; C08K3/36; C06B3/10; C06F6/22

- European: C08F6/22; C06J3/21D

Application number: FR19650014325 19850627

Priority number(s): FR19650014325 19850627

Also published as:

 FR2588006 (B1)

 BR8804944 (A)

 AR244738 (A1)

Cited documents:

 GB2084469 (A)

 FR2067611 (A5)

 FR2355486 (A1)

Abstract of FR 2588006 (A1)

A process for obtaining a filler-polymer composition. This process is characterised in that the absorption of water from a latex emulsion is carried out using the filler, so as to give rise to at least partial coagulation of the latex polymer, by dehydration of the latex, and the product obtained is then dried.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
à insérer que pour les
commandes de reproduction

2 588 008

(21) N° d'enregistrement national : 85 14328

(51) Int Cl⁴ : C 08 L 9/10; C 08 F 6/22 // C 08 K 3/00, 3/36.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 27 septembre 1985.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPi « Brevets » n° 14 du 3 avril 1987.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rues :

(71) Demandeur(s) : Société dite : RHONE-POULENC CHI-
MIE DE BASE. — FR.

(72) Inventeur(s) : Jean Machurat.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Philippe Dubruc.

(54) Procédé d'obtention d'une composition charge-polymère et produit obtenu.

(57) L'invention concerne un procédé d'obtention d'une com-
position charge-polymère.

Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on réalise
l'absorption de l'eau d'une émulsion de latex par la charge, de
sorte à provoquer la coagulation au moins partielle du poly-
mère du latex, par déshydratation de ce dernier, puis on sèche
le produit obtenu.

FR 2 588 008 - A1

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

PROCÉDÉ D'OBTENTION D'UNE COMPOSITION CHARGE - POLYMERE
ET PRODUIT OBTENU

Le présent invention a trait à un procédé pour l'obtention d'une composition charge - polymère ou copolymère à partir du latex correspondant, ainsi qu'au produit obtenu.

On sait que, depuis longtemps, on a cherché à réaliser des mélanges charge - polymère ou copolymère et, en particulier, charge - caoutchouc naturel ou synthétique, directement à partir du latex correspondant.

Deux voies ont été ainsi explorées, l'une selon laquelle la charge est apportée sous forme sèche telle que pulvérulente et l'autre selon laquelle la charge est amenée sous forme d'une suspension.

On s'est malheureusement heurté à un certain nombre de difficultés, dont les unes tiennent au procédé d'obtention de ces mélanges et les autres à la mise en oeuvre et application des produits obtenus. De manière non exhaustive, on peut dire que dans la première catégorie, une difficulté réside dans la coagulation de l'émulsion de latex.

Ainsi, dans le FR 2 532 320, afin d'éviter une coagulation prématurée du latex au moment de son addition, le pH de la dispersion de silice dans l'eau est avantageusement ajusté à une valeur comprise entre 7 et 9,5, après quoi la coagulation du latex est provoquée à un pH de 3 à 4,5.

On conçoit qu'un tel type de procédé est compliqué. Par ailleurs, il s'avère limité dans la quantité de silice apportée par rapport à l'élastomère. La littérature fait aussi état de procédés selon lesquels la silice est amenée sous forme pulvérulente, donc sèche. Ainsi, dans la GB 1 503 066, on ajoute un latex de caoutchouc à un latex agité de silice hydrophobe.

Malheureusement, selon un tel procédé :

- on est obligé d'améliorer la fluidité du mélange en faisant appel à des silices hydrophobes, à l'exclusion des silices précipitées courantes,

- on doit pratiquement se contenter d'une faible quantité de silice.

Or maintenant, on a trouvé un procédé facile à mettre en oeuvre, permettant d'obtenir des compositions charge - polymère et en particulier des compositions charge - élastomère (caoutchouc) qui peuvent présenter un taux de charge élevé par rapport à l'élastomère.

Le procédé selon l'invention consiste à "imprégner" la charge amenée avec au moins une émulsion de latex, et se caractérise par le fait que l'on réalise l'absorption de l'eau d'une émulsion de latex par la charge, de sorte à provoquer la coagulation, au moins partielle, du polymère du latex, par déshydratation de celui-ci. Ensuite on sèche le produit obtenu par tout moyen connu, tel que séchage en étuve par lit fluidisé, sécheur rotatif... Cette opération de séchage a pour but d'extraire l'eau amenée par le latex et le cas échéant d'achever la coagulation du latex.

Au sens de la présente invention, on entendra par charge une charge ou un mélange de charges minérales (ou organiques) telles que :

- silices précipitées,
- silices pyrogénées,
- silices naturelles,
- noirs de carbone,
- kaolins,
- talcs,
- carbonates de calcium (naturels ou synthétiques).

Une partie de la charge peut également être amenée sous forme d'un gâteau, notamment dans le cas de la silice précipitée, ledit gâteau résultant de la filtration d'une suspension de silice.

Toujours au sens de la présente invention, par latex, on entend un latex de polymère ou copolymère et leurs mélanges éventuels.

Ceux-ci peuvent notamment comprendre :

- des latex de copolymère styrène-butadiène,
- des latex de polyisoprène (caoutchouc naturel par exemple),
- des latex fonctionnalisés tels que carboxylés.

Ces latex sont amenés sous forme d'émulsion. Eventuellement, on ajoutera également une faible quantité d'un agent basique tel que

de l'ammoniaque pour prévenir la coagulation prématurée (cas des latex de caoutchoucs naturels par exemple).

La teneur en solide est variable selon le latex.

Les quantités respectives de charge et de latex dépendent notamment :

- du nombre et de la nature des charges,
- du nombre et de la nature des polymères,
- et notamment des caractéristiques physico-chimiques des charges et des polymères mis en oeuvre telles que :
 - . surface spécifique de la charge,
 - . capacité d'absorption de la charge,
 - . concentration du polymère dans le latex.

Ainsi, de manière inattendue, l'invention permet d'obtenir une composition en faisant échec à un préjugé qui existe depuis longtemps concernant les mélanges-maîtres ou comélanges. Préjugé selon lequel on doit successivement, et non pas conjointement, dans un premier temps, réaliser le mélange latex - charge (telle que silice), puis, dans un deuxième temps, coaguler le latex, normalement en abaissant le pH.

Il appartient, selon la présente invention, à l'homme de l'art, de vérifier simplement que la quantité de charge apportée, compte-tenu des caractéristiques de la charge, est suffisante pour provoquer la coagulation du latex.

La mise en oeuvre du procédé de l'invention peut se faire avec tout type de mélangeur ou malaxeur permettant la rupture de la masse qui se forme lors de l'opération de mélange et sa réduction à l'état pulvérulent, de semoule, de granula, de masse compacte.

Une telle opération se fait généralement en discontinu, mais on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en la réalisant en continu.

la souplesse du procédé et sa simplicité facilitant l'incorporation d'additifs tels que :

- triéthanolamine,
- diéthylène glycol,
- polyéthylène glycol,
- silane, etc...,
- des plastifiants, activateurs, huiles, acides gras, etc...

L'invention permet, en particulier, d'ajuster la composition en fonction d'objectifs techniques et économiques tels que :

- l'amélioration de caractéristiques données,
- la réduction des coûts de transformation.

L'invention permet notamment l'accès à des produits nouveaux qui font partie de l'invention, renfermant une charge et un latex de polymère au sens de l'invention et qui se caractérisent par le fait que le rapport pondéral charge / polymère dans la composition est au moins égal à 1 et, de préférence, compris entre 1,2 et 5. La charge est en particulier constituée par une silice précipitée.

On sait que, jusqu'au jour de l'invention, un facteur limitant dans le cas des mélanges-maitres, ou comélanges, résidait dans le fait d'incorporer un taux élevé de silice précipitée dans les comélanges ou mélanges maitres.

Une autre difficulté, notamment dans le cas de la silice précipitée, résidait dans la difficulté à mettre convenablement en oeuvre des comélanges ou des mélanges maitres dont la concentration en charge était élevée.

On a observé que, plus la concentration en silice précipitée du mélange-maitre ou comélange était élevée, plus ce mélange maître ou co-mélange présentait une cohésion importante probablement due à la structure secondaire élevée de la silice, et donc du réseau dense qu'elle forma dans le polymère. Il convient de rappeler que cette structure secondaire de la silice est plus ou moins détruite momentanément lors des opérations de malaxage. Cette destruction devient de plus en plus difficile lorsque la concentration et / ou le temps de contact augmente, jusqu'à pouvoir devenir impossible à réaliser. Par suite, il était difficile de diluer le comélange d'une façon homogène par des ajouts de polymère. Ce qui veut dire que le comélange se comportait comme une phase étrangère et autonome au sein d'un milieu de polymère.

On obtenait, non plus de la charge répartie dans le caoutchouc de la formulation, mais un comélange charge - polymère dans le polymère de la formulation.

Ceci se traduisait à l'évidence sur les propriétés du vulcanisat final.

On additionne, par gravité, le latex qui a été préalablement introduit dans un bac en charge.

Lorsqu'on utilise plusieurs latex, ceux-ci peuvent être introduits simultanément ou successivement.

Lorsque la totalité du latex est additionnée, on laisse tourner les sacs une à deux minutes pour terminer l'affinage.

On procède ensuite à la vidange du produit obtenu hydraté qui se présente selon les cas sous forme de semoule plus ou moins fine, ou sous forme de granules ou encore sous forme de pâte.

Après vidange, ce produit est séché dans une étuve jusqu'à ce que le taux d'humidité soit de l'ordre de 4 à 10 % par rapport à la silice, ce qui correspond à un taux d'eau totale (humidité libre + eau de constitution) de 7 à 14 % par rapport à la silice.

Composition préparée

- Caractéristiques des composants

- Latex Copolymère Styrène Butadiène :

. Latex SBR 1509	{ Extrait sec.....	= 25 %
	{ Eau.....	= 75 %

. Latex SBR 1502	{ Extrait sec	= 25 %
	{ Eau.....	= 75 %

- Latex Polyisoprène (caoutchouc naturel) :

. Latex polyisoprène	{ Extrait sec.....	= 62 %
	{ Eau.....	= 38 %

- Charge :

Dans les exemples suivants, la charge est constituée par une silice de précipitation de surface BET = $175 \text{ m}^2/\text{g}$, de surface CTAB sensiblement égale à la surface de cette silice et, sauf indication contraire, sous forme pulvérulente.

- Noir de carbone : Type E220

- Silane : Organosilane Polysulfure

EXEMPLE N° 1

Silice précipitée : 100
 copolymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice/caoutchouc : 1

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	250	+	250,0 silice
Latex SBR 1509.....	1 000	+	$\left\{ \begin{array}{l} 250,0 \text{ copolymère} \\ 750,0 \text{ eau} \end{array} \right.$

EXEMPLE N°2

Silice précipitée : 150
 copolymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice/caoutchouc : 1,5

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	250	+	250,0 silice
Latex SBR 1509.....	666	+	$\left\{ \begin{array}{l} 166,0 \text{ copolymère} \\ 500,0 \text{ eau} \end{array} \right.$

EXEMPLE N° 3

Silice précipitée : 150
 copolymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice/caoutchouc : 1,5

Constituants mis en oeuvre :

Silice..... 250 + 250 silice

Latex SBR 1502..... 666 + $\left\{ \begin{array}{l} 166,0 \text{ copolymère} \\ 500,0 \text{ eau} \end{array} \right.$

EXEMPLE N° 4

Silice précipitée : 175
 copolymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice/caoutchouc : 1,75

Constituants mis en oeuvre :

Silice..... 250 + 250 silice

Latex SBR 1509... 571 + $\left\{ \begin{array}{l} 142,5 \text{ copolymère} \rightarrow 142,5 \text{ copolymère} \\ 428,5 \text{ eau} \end{array} \right.$

Eau..... 40 + 40,0 eau $\rightarrow 468,5 \text{ eau}$

EXEMPLE N° 5

Silice précipitée : 180
 copolymère Styrène Butadiène : 100 (exprimé en sec)
 Rapport silice/caoutchouc : 1,8

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	250,00	→	250	silice
Eau.....	40,00			468,25 eau
Silane (1) ..	5,00	→	5,0	silane
		mis en émulsion sous agitation	→	
		142,75 polymère	→	142,75 polymère
Latex de SBR 1509	571,0	→	428,25 eau	

(1) 2 % par rapport à la silice

EXEMPLE N° 8

Silice 100, Polymère Polyisoprène : 100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 1,0

Constituants mis en oeuvre :

[illegible]

EXEMPLE N° 9

Silice : 100

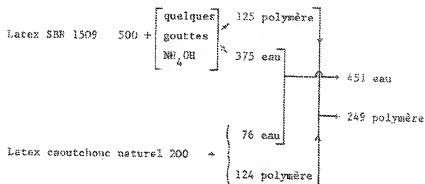
Polymères (Styrène Butadiène 50) - (Polyisoprène (NR) 50) :

100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec : 1

Constituants mis en oeuvre :

Silice....	250	250 silice
------------	-----	------------

EXEMPLE N° 10

Silice : 100

Polymère (Styrène Butadiène : 50) - (Polyisoprène, NR : 50) :

100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 1

Constituants mis en oeuvre :

Silice....	250	[+ NH ₄ OH quelques gouttes pour pH > 8,5]	= 250 silice
Eau.....	10		

Latex caoutchouc naturel	200	{	eau	76	}	451 eau
			polymère	124		
Latex polymère SBR 1509	500	{	eau	375	}	249 polymère
			polymère	125		

Remarque : les compositions 9 et 10 sont globalement identiques.

Cependant, dans la composition 9, on additionne en premier le latex SBP et en second le latex NR. Dans la composition 10, on procède inversement en additionnant en premier le latex NR et en second le latex SBR.

EXEMPLE N° 11

Silice	: 125	Polymère Styrene Butadiène :
Noir de carbone	: 50	100 (exprimé en sec)

Rapport charge / caoutchouc = 1,75

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	178,50	{	+ 250,0 charge
Noir de carbone.....	71,50		
Latex SBR 1509.....	571,00	{	142,50 copolymère
			428,50 eau

EXEMPLE N° 12

Noir de Carbone : 200

Polymère Styène Butadiène : 100 (exprimé en sec)

Rapport Noir de Carbone / caoutchouc sec = 2

Constituants mis en oeuvre :

Noir de carbone.... 250 + 250 noir de carbone

Latex SBR 1509.....	500	+	{	125 polymère
				375 eau

Les exemples suivants ont pour but de montrer l'influence du taux de charge dans la composition. Ils sont réalisés comme dans les exemples précédents en mettant en oeuvre un latex SBR 1509.

EXEMPLE N° 13

Silice : 200

Copolymère Styène Butadiène : 100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 2

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	250	+	250 silice	
Latex.....	500	+	{	125 copolymère + 125 copolymère
				375 eau
Eau.....	115	115 eau	{	490 eau

EXEMPLE N° 14

Silice : 250

Copolymère styrène butadiène : 100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 2,5

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	250	+		250 silice
Latex.....	400	+	$\left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ copolymère} \\ 300 \text{ eau} \end{array} \right.$	$\rightarrow 100 \text{ copolymère}$ $\rightarrow 490 \text{ eau}$
Eau.....	190	+	190 eau	

EXEMPLE N° 15

Silice précipitée : 300

Copolymère styrène butadiène : 100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 3,0

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	300	+		300 silice
Latex.....	400	+	$\left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ copolymère} \\ 300 \text{ eau} \end{array} \right.$	$\rightarrow 100 \text{ copolymère}$ $\rightarrow 585 \text{ eau}$
Eau.....	285	+	285 eau	

EXEMPLE N° 16

Silice précipitée : 350

Copolymère styrène butadiène : 100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 3,5

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	350	+		350 silice
Latex.....	400	+	$\left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ copolymère} \\ 300 \text{ eau} \end{array} \right\}$	$+ 100 \text{ copolymère}$ $+ 685 \text{ eau}$
Eau.....	385	+	385, eau	

EXEMPLE N° 17

Silice précipitée : 400

Copolymère styrène butadiène : 100 (exprimé en sec)

Rapport silice / caoutchouc sec = 4,0

Constituants mis en oeuvre :

Silice.....	400	+		400 silice
Latex.....	400	+	$\left\{ \begin{array}{l} 100 \text{ copolymère} \\ 300 \text{ eau} \end{array} \right\}$	$+ 100 \text{ copolymère}$ $+ 785 \text{ eau}$
Eau.....	485	+	485 eau	

CARACTERISTIQUES DES COMPOSITIONS

Elles se présentent, selon les conditions de mise en oeuvre, sous la forme pulvérulente ou granulée (compactée).

Elles peuvent être également sous forme de masses compactées.

Dans tous les cas, elles sont non poussiférantes et insensibles à l'attrition.

La densité apparente des compositions 1 à 17 (0,3 à 0,6), telles ou compactées, est considérablement plus élevée que la densité apparente de la charge pulvérulente mise en oeuvre (0,15). (Voir Tableau 2).

Par ailleurs, on n'observe pas de perte de silice. Il y a donc là un avantage supplémentaire par rapport au procédé qui consiste à faire un mélange en milieu dilué qui entraîne fréquemment une perte de silice.

TABLEAU 1

EXEMPLES	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7	N° 8
Densité apparente de la composition	0,33	0,39	0,38	0,39	0,34	0,34	0,35	0,30
Densité apparente de la composition compactée	0,60	0,55	0,52	0,53	0,52	0,51	0,52	0,49
Ratio charge / polymère mis en oeuvre	1,0	1,5	1,5	1,75	1,8	2,0	1,75	1,0
Ratio charge / polymère expérimental	0,99	1,52	1,47	1,77	1,77	1,99	1,76	1,01
Humidité % sur composition telle (silice + latex)	3,4	3,9	3,8	4	3,9	4,4	4,7	3,5
Humidité % sur silice anhydre	7,6	7,1	7,05	6,9	6,7	7,3	8,1	7,7
Eau totale % sur silice anhydre (eau libre + eau de constitution)	11,1	12,1	10,55	12,6	10,2	10,8	11,6	11,2

TABLEAU I (suite)

EXEMPLES	N° 9	N°10	N°11	N°12	N°13	N°14	N°15	N°16	N°17
Densité apparente de la composition	0,33	0,36	0,35	0,36	0,33	0,31	0,31	0,30	0,30
Densité apparente de la composition compactée	0,58	0,40	0,56	0,66	0,53	0,53	0,46	0,42	0,40
Ratio charge / polymère mis en oeuvre	1,0	1,0	1,75	2,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Ratio charge / polymère expérimental	1,0	0,99	1,76	2,01	1,99	2,52	3,04	3,47	3,94
Humidité % sur composition telle (silice + latex)	4,6	4,6	3,6	3	3,2	4,3	4,7	3,3	3,0
Humidité % sur silice anhydre	9,5	9,1	8,8	-	5,14	6,5	6,8	4,54	4,0
Eau totale % sur silice anhydre (eau libre + eau de constitution)	13,0	12,6	13,2	-	8,75	10,15	10,4	8,2	7,6

Afin de mettre en évidence l'intérêt des compositions selon l'invention on a réalisé des essais en mélange caoutchouc, la mise en oeuvre a été réalisée dans un malaxeur interne Banbury de 1 litre, puis repris au malaxeur à cylindres.

Les propriétés des vulcanisats sont appréciées selon les tests suivants :

EXEMPLES 1 A 7

- Latex SBR 1509,
- Ratio silice / polymère 2 à 4,
- Formulation de base : 100 de polymère et 50 de silice. Pour l'établissement de la formule, la composition est diluée comme indiqué dans le tableau par les ajouts nécessaires de SBR.

FORMULE DE BASE

SBR 1509 ou 1502	100,00
SILICE	50,00
POLYETHYLENEGLYCOL (PEG 4000)	3,00
OXYDE DE ZINC	3,00
ACIDE STEARIQUE	3,00
(*) PERMANAX® OD® (antioxygène)	1,50
VULCAFOR® MBTS® (1)	0,75
VULCAFOR® DOTG® (2)	1,50
SOUFRE	2,20

(*) = octyldiphénylamine

(1) = disulfure de benzothiazyle.

(2) = N,N'-di-o-octylguanidine

TESTS MECANQUES. STATIQUES ET DYNAMIQUES1. Rhéomètre MOXSONTO (ASTM D 2084)

Mesure les propriétés rhéologiques du mélange durant la vulcanisation.

- Couple minimal (Cm) : consistance du mélange non vulcanisé (mélange "cru") à la température de l'essai.
- Couple maximal (CM) : consistance du mélange après réticulation.
- Δ Couple : CM - Cm est en relation avec le taux de réticulation.
- Précocité : temps nécessaire pour démarrer la réticulation à la température de l'essai.
- Indice : en relation avec la vitesse de vulcanisation (temps optimum - précocité).

$$(CM - Cm) \times 90$$

$$\text{- Temps optimum : } X = \frac{\quad}{100} + Cm$$

Couple X
(ordonnée)

Y minutes = Temps Optimum
(abscisse)

Ces propriétés sont en particulier décrites dans l'Encyclopedia of Polymer Science and Technology volume 12 page 265 (Interscience Publishers - John Wiley and Sons, Inc.)

c) - ΔT coeur : Δ entre la température au coeur de l'éprouvette et la température de la chambre.

d) - conditions des essais :

. charge 106 N, déflexion 22,2 %, fréquence 21,4 Hz ;

. température de la chambre = 50° C.

Les résultats sont résumés au Tableau II.

TABLEAU II

RAPPORT CHARGE/POLYMERE DE LA COMPOSITION	1	1,5	1,5	1,75	1,80	2,0	1,75	REL. de REF.
EXEMPLE N°	1	2	3	4	5	6	7	
QUANTITE MISE EN ŒUVRE	100,0	83,3	83,3	78,5	77,5	75,0	79,5	
COMPOSANTS								
→ SILICE	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	-
→ STILANE	-	-	-	-	-	-	1,0	-
→ SBR 1509	50,0	33,3	-	28,5	27,5	25,0	28,5	-
→ SBR 1502	-	-	33,3	-	-	-	-	-
→ SBR 1509	50,0	66,7	-	71,5	72,5	75,0	71,5	100
COMPLEMENT FORMULE	-	-	66,7	-	-	-	-	50
SBR 1502	-	-	-	-	-	-	-	-
SILICE	-	-	-	-	-	-	-	-
RHÉOMÈTRE 150° C								
Couple Mini	13	13,5	14,0	13,5	13	13,5	13	13
Δ Couples	86	87	86,5	84	87	85	92	85,0
Précocité (t + 2)	3mm30s	3mm20s	3mm15s	3mm30s	3mm20s	3mm15s	3mm45s	3mm30s
Temps Optimum (T 90)	11mm45s	11mm50s	11mm30s	11mm55s	11mm30s	11mm30s	13mm00s	12mm30s
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES								
Résistance rupture MPa	19,8	19,7	20,2	18,9	19,1	18,7	21,2	18,2
Module 300 % MPa	4,6	4,7	4,9	4,5	4,7	4,5	6,5	3,7
Allongement %	695	699	685	695	688	692,5	610	710
Dureté Shore "A"	71	70	72	71	70	69	71	70
Perte par Abrasion DIN	138	161	159	162	166	158	130	160
Déclivement Pantaloon KV/m	20	21	22	19	21	19	21	19
FLEXOMÈTRE GOODRICH								
Δ Compression Dynamique %	6,5	6,6	6,8	6,9	6,6	6,6	2,5	6,9
Déformation Résistante %	6,4	6,5	6,9	6,4	6,7	6,8	4,5	6,8
Echauffement Coeff. 0° C (ΔT coaur)	115	116	118	113	117	117	95	118

27
66
66
66
66

Les compositions n° 1, n° 2, n° 4, n° 5 et n° 6 qui se différencient par la concentration en silice (rapport silice / polymère 1 à 3) conduisent, lorsqu'ils sont ramenés à une même base (50 de silice pour 100 de polymère), à des vulcanisats dont les caractéristiques sont semblables à celles de la référence ; toutefois, le niveau des modules à 300 % est plus élevé.

Par ailleurs, le fait d'apporter une partie de la silice sous forme de gâteau délité (composition n° 5) ne modifie pas les caractéristiques. La composition n° 3 conduit à une résistance rupture plus élevée, c'est la conséquence normale de l'utilisation d'un SBR 1502 à la place d'un SBR 1509.

Composition n° 7 : la présence de silène (2 % par rapport à la silice) entraîne les améliorations habituelles : résistance rupture (15 %), module (40 %), résistance à l'abrasion (20 %) et échauffement (environ 20° C).

EXEMPLES 8, 9 ET 10

- Latex NR et SBR,
- Ratio Silice Polymère 1,
- Formulation de base :
 - . n° 8 : NR 100, silice 40,
 - . n° 9 et 10 : NR 50, SBR 50, silice 40,
 - . n° 9 : on additionne en premier le latex SBR et ensuite le latex NR,
 - . n° 10 : on additionne en premier le latex NR et ensuite le latex SBR.

FORMULATION DE BASE

	(A)	(B)
SBP 1509	-	50,00
Gaoutchouc naturel (NR)	100,00	50,00
SILICE	40,00	40,00
ACIDE STEARIQUE	1,50	1,50
OXIDE DE ZINC	4,00	4,00
ANTIOXYGENE IPPD (1)	2,00	2,00
SOUFRE (2)	1,90	2,20
VULCAPOR CBS	3,30	3,20

Les résultats sont exprimés au Tableau III.

- (1) N-isopropyl-N'-phényl-paraphénylènediamine
 (2) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl

TABLEAU III

RAPPORT CHARGE / POLYMER DE LA COMPOSITION		-	1	-	1	1
COMPOSITIONS CHARGE - POLYMERES	EXEMPLE N°	Réf. "A"	N° 8	Réf. "B"	N° 9	N° 10
	QUANTITE MISE EN ŒUVRE	-	80	-	90	80
	COMPOSANTS SRR SRR SRR	- - -	40 40 -	- - -	40 20 20	40 20 20
COMPLEMENT FORMULE	NR	100	60	50	30	30
	SRR SILICE	- 40	- -	50 40	30 -	30 -
EQUILIBRE 150° C	Couple mini	16	17	11	13	12
	Δ Couples Précocité (T + 2) Temps Optimum (T 90)	60 3mn00s 6mn15s	63 2mn50s 6mn15s	73 9mn00s 15mn00s	72 8mn00s 13mn00s	73 9mn00s 14mn00s
PROPRIETES MECANIQUES						
	Résistance rupture MPa	30,1	29,6	18,2	17,6	17,7
	Module 300 % MPa	5,2	5,4	4,2	4,4	4,4
	Allongement %	716	690	595	545	540
	Dureté Shore A	66	67	66	68	67
	Abasion DIN (verre)	159	161	165	169	168
	Déchirement Pantacon KN / m	72	69	28	28	26
FLEXOMETRE GODRICH						
	Δ Compression Dynamique %	2,8	2,3	2,9	2,5	1,7
	Déformation Rémanente %	2,5	1,9	2,6	2,4	2,5
	Enchauffement Cour. 0° C	66	62	79	81	81

ANALYSE DES RESULTATS

La composition n° 8 d'une part, et les compositions n° 9 et n° 10 d'autre part ne se différencient pas sensiblement de leurs références respectives "A" et "B".

Dans tous les cas, les caractéristiques statiques et dynamiques des compositions et de leurs références sont très voisines.

EXEMPLES N° 11 ET N° 12

- Latex SBR,
- Ratio charge / polymère 1,75 et 2,0,
- Charge : silice et (ou) noir de carbone,
- Formule de base :
 - . N° 11 : SBR 100
 - silice 28,5
 - Noir de carbone 11,5
 - . N° 12 : SBR 100
 - noir de carbone 40

FORMULATION DE BASE

<u>Référence</u>	<u>"C"</u>	<u>"D"</u>
SBR 1509	100,00	100,00
Noir de carbone N 220	11,5	40,00
SILICE	28,5	-
ACIDE STEARIQUE	1,5	1,5
OXYDE DE ZINC	4,0	4,0
ANTIOXYGENE OD (1)	2,0	2,0
SOUFRE	2,25	1,7
VULCATOR CBS (2)	2,75	1,9

(1) Octyldiphénylamine

(2) N-cyclohexyl-2-benzothiazil

TABLEAU IV

RAPPORT CHARGE / POLYMER DE LA COMPOSITION		Ref. "C"	N° 11	1,75	~	2,30
CHARGE + POLYMERES	EXEMPLE N°					
	QUANTITE MISE EN OEUVRE	~	62,70	~	~	60,100
	COMPOSANTS Silice Noir de carbone SBR 1509	~ ~ ~	28,5 11,5 22,7	~	~	~ 40,100 20,00
COMPLEMENT FORMULE		100,00 28,5 11,5	77,3 ~ ~	100,00 40,00	~	80,00 ~ ~
RHEOMETRE 150° C		12,5 85,0 11mm20s 27mm30s	13,5 89,0 10mm45s 22mm30s	11 76 10mm0s 22mm00s	1,2 75 10mm10g 22mm10g	~
PROPRIETES MECANIQUES		18,7 Resistance Rupture MPa Module 300 % MPa Allongement % Dureté Shore A Abrasion DIN (perce) Déchirement Pantaloon KN / m	18,4 8,0 440 68 128 7,9	25,5 16,0 440 66 98 6,0	24,3 15,9 410 66 104 6,0	~
FLEXOMETRE GOURICH		1,6 2,5 101	1,7 2,2 97	0 1,5 75	0 1,3 81	~

EXEMPLES 12 A 17

La formulation de base est la même qu'aux exemples 1 à 7 en utilisant le SBK 1509.

TABLEAU V

RAPPORT CHARGE / POLYMERE DE LA COMPOSITION		2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
COMPOSITIONS CHARGE - POLYMERES	EXEMPLE N°	Réf. "D"	13	15	16	17
	QUANTITE MISE EN OEUVRE		75	66,6	64,5	62,5
	COMPOSANTS SILICE SBR 1509	--	50,0 25,0	50,0 16,6	50,0 14,5	50,0 12,5
COMPLEMENT FORMULE SBR 1509 SILICE		100 50	80 --	83,3 --	85,5 --	87,5 --
RHEOMETRE 150° C						
PROPRIETES MECANIQUES	Couple min	22,5	23,0	23,0	23,0	23,0
	Δ Couplage	65,0	64,0	66,0	65,5	64,0
	Précocité (T + 2)	3mm30s	3mm20s	3mm25s	3mm15s	3mm15s
	Temps Optimum (T 90)	11mm00s	11mm15s	10mm45s	11mm15s	11mm00s
PROPRIETES MECANIQUES	Résistance rupture MPa	20,0	19,8	19,9	19,6	20,1
	Module 300 % MPa	9,8	5,0	5,1	5,2	5,1
	Allongement %	660	640	630	625	635
	Dureté Shore A	71	73	72	73	72
	Abrasion DIN (perte)	156	156	157	153	150
	Decollement Pentalon KN / m	21,9	22,5	21,7	20,1	21,5
FLEXOMETRE GOODRICH						
FLEXOMETRE GOODRICH	Δ Compression Dynamique %	5,5	6,0	5,5	6,2	5,6
	Deformation Réversible %	8,5	6,8	7,2	6,8	7,2
	Echauffement Cour 0° C	120	115	116	116	118

Les compositions n° 13 à n° 18 étudiées se différencient par la concentration en silice (rapport R : silice / polymère : 2 à 4). Lorsqu'ils sont ramenés à une base identique à celle de la référence (silice 50, polymère 100), les vulcanisats ont des caractéristiques semblables.

Il faut remarquer que même lorsque le rapport silice / latex est égal à 4, on ne note pas de problème de dispersion desdites compositions, ce qui est un résultat surprenant.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'une composition charge - polymère caractérisé par le fait que l'on réalise l'absorption de l'eau d'une émulsion de latex par la charge, de sorte à provoquer la coagulation au moins partielle du polymère du latex, par déshydratation de ce dernier, puis on sèche le produit obtenu.
2. Procédé d'obtention d'une composition charge - polymère selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la charge est constituée par une charge ou un mélange de charges du groupe des :
 - silices précipitées,
 - silices pyrogénées,
 - silices naturelles,
 - noirs de carbone,
 - kaolins,
 - talcs,
 - carbonates de calcium.
3. Procédé d'obtention d'une composition charge - polymère selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'une partie de la charge est apportée sous forme d'un gâteau provenant de la de filtration d'une silice précipitée.
4. Procédé d'obtention d'une composition charge - polymère selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le ou les latex mis en oeuvre sont du groupe des :
 - latex de copolymère styrène-butadiène,
 - latex de polyisoprène,
 - latex fonctionnalisés.
5. Composition charge - polymère à base de silice précipitée présentant une bonne aptitude à être diluée dans un milieu polymère caractérisée par le fait qu'elle renferme un taux d'au moins 1 partie en poids de silice précipitée par partie de polymère.
6. Composition charge - polymère selon la revendication 5, caractérisée par le fait qu'elle renferme de 1 à 5 parties en poids de silice pour une partie en poids de polymère.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle présente un taux d'humidité de 4 à 10 % par rapport à la silice.
8. Composition charge - polymère selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait qu'elle présente une densité apparente comprise entre 0,3 et 0,7.
9. Composition charge - polymère selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée par le fait que la silice précipitée présente une surface spécifique BET comprise entre 50 et 350 m^2/g .
10. Composition charge - polymère selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisée par le fait que la silice précipitée présente un rapport surface BET / surface CTAB compris entre 1 et 1,2.